

wirkungsprodukt von Cyankalium auf Bromstyrol in Händen hatten, und zwar dasselbe, welches ich bei der Reaktion von Cyankalium auf Chlorstyrol erhielt.

Ich glaube, es den HH. v. Richter und Barisch überlassen zu sollen, diese Vermuthung zu bestätigen oder zu widerlegen.

85. Ad. Claus: Zur Frage nach den Affinitätsgrössen des Kohlenstoffs.

(Eingegangen am 28. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Zu den folgenden theoretischen Erörterungen sehe ich mich veranlasst durch die neuerdings von verschiedenen Seiten wieder aufgenommenen Versuche, die Frage, ob die 4 Anziehungseinheiten, welche man dem Kohlenstoffatom beizulegen pflegt, als gleich- oder ungleich-werthig aufzufassen sind, experimentell zu lösen. Auf eine Diskussion der scheinbaren Widersprüche, welche sich in den neuesten Resultaten ergeben haben, gedenke ich hier nicht einzugehen. Dieselben werden wohl auf Grund der von Geuther beobachteten Nebenreaktionen ihre einfache Erklärung finden; meine Absicht ist vielmehr zu zeigen, dass die ganze Frage — wenigstens in dem Sinn, in dem sie gewöhnlich aufgefasst wird, gegenstandlos ist.

Indem man den Werth, mit dem ein Wasserstoffatom bei der Bildung seiner chemischen Verbindungen funktionirt, für die Bestimmung der chemischen Wirkungswerthe der Elementaratome überhaupt als Einheit zu Grunde legt, hat man aus der Thatsache, dass ein Kohlenstoffatom sich mit vier Wasserstoffatomen zu einem geschlossenen Molekül vereinigt, mit vollem Recht den Schluss gezogen, dass das erstere als vierwerthig aufzufassen ist, und indem man die chemische Anziehungskraft, welche nöthig ist, um ein Wasserstoffatom oder überhaupt ein ihm gleichwerthiges, also einwerthiges Elementaratom chemisch zu binden, als die Einheit der chemischen Energie setzt und als eine chemische Anziehungseinheit oder als eine Affinität oder Valenz bezeichnet, kann man auch noch mit demselben Recht sagen, dass das Kohlenstoffatom in den meisten seiner Verbindungen vier solcher Affinitäten entwickelt. In diesem Sinn haben wir uns denn allerdings in den Verbindungen, wie CH_4 , CH_3Cl , CCl_4 u. s. w., die einem Kohlenstoffatom innewohnende, chemische Anziehungskraft als in vier einzelnen Theilen wirkend zu denken; aber die weitere, jetzt ziemlich allgemein adoptirte Ansicht, dass auch in dem Kohlenstoffatom a priori, wenn wir es als solches für sich in Betracht ziehen, eine Trennung seiner chemischen Energie in vier Theile

anzunehmen sei, dass also in ihm vier getrennte Anziehungseinheiten jede für sich wirkten — hat doch entschieden nicht die gleiche Berechtigung, sondern ist eine durchaus willkürliche, ja, wie mir scheint, sogar eine unnatürliche! Es ist gewiss merkwürdig, dass seit der Zeit, in welcher zuerst die Valenzlehre in unserer Wissenschaft eingeführt ist, diese, gleich von vornherein mit aufgenommene Idee von den einzelnen Valenzen mehrwerthiger Elementaratome als a priori getrennt funktionirender Anziehungseinheiten eigentlich niemals beanstandet ist, sondern dass sie in der weiteren Annahme von besondern Anziehungspunkten und Wirkungsrichtungen, die den einzelnen Affinitäten in mehrwerthigen Atomen a priori angewiesen sein sollen, ruhig ihre Consequenzen entwickeln konnte! — Der Grund hierfür mag wohl darin liegen, dass man bei dem überraschend klaren Einblick, den die Valenzlehre namentlich in die Beziehungen der organischen Verbindungen eröffnete, nicht daran dachte, die Grundlagen dieser Lehre im Einzelnen zu kritisiren. — Ich bin schon seit Jahren von der Annahme, nach der die Valenzen mehrwerthiger Atome als derartige, a priori getrennt in den Atomen vorhandene Einzelkräfte betrachtet werden, abgekommen. Ich kann mir nicht denken, dass z. B. in dem Molekül N_2 die beiden Stickstoffatome durch je 3 getrennte Anziehungseinheiten, die von verschiedenen Angriffspunkten aus und in verschiedenen Richtungen wirken sollen, verbunden sind! vielmehr kann ich mir auch für ein sogenanntes mehrwerthiges Elementaratom die ihm angehörende chemische Anziehungskraft nicht anders vorstellen, als ein a priori zusammengehöriges, einheitliches Ganze, das erst, wenn das Atom mit andern Atomen in chemische Verbindung tritt, je nach dem Werth der letzteren sich in eine verschiedene (aber begrenzte) Anzahl von Theilen, und je nach der Natur derselben in gleich- oder verschieden-grosse Theile spalten kann. In der Kohlensäure und dem Schwefelkohlenstoff z. B. funktionirt nach meiner Ansicht die chemische Energie des Kohlenstoffatoms gewiss nicht viertheilig, so dass auf die Bindung je eines Sauerstoff- resp. Schwefel-Atoms zwei getrennte Kohlenstoffanziehungseinheiten kämen, sondern bei der Bildung jeder dieser Verbindungen hat sich die Anziehungskraft des Kohlenstoffatoms nur in zwei Theile, und zwar, weil die angelagerten Atome jedesmal gleichartig sind, in 2 gleiche Funktionstheile gespalten. In dem Kohlenoxysulfid ist das erstere — die Theilung in zwei Theile — auch der Fall, aber diese Theile sind nicht gleich, sondern wegen der verschiedenen Natur der angelagerten Atome (O und S) ungleich gross.

Dass die Anzahl solcher Funktionen, in welche sich die chemische Energie der mehrwerthigen Atome theilen kann, eine begrenzte und zwar für die verschiedenen Elementaratome eine verschieden begrenzte ist, lehren die Thatsachen, und dass diese Anzahl je nach Umständen auch für dasselbe Atom eine verschieden grosse, also eine wechselnde sein kann, das wird bei dieser Auffassung kaum auffallend erscheinen können. — Ganz abgesehen von den neuerdings so beliebt gewordenen Angriffs- und Anziehungsrichtungen der Atome ist es meiner Ueberzeugung nach gerade die Annahme, dass in dem Kohlenstoffatom z. B. schon von vornherein die Zerlegung der chemischen Energie in 4 diskrete, als solche für sich existirende, also auch ihren Wirksamkeitsverhältnissen nach präcisirte, Anziehungseinheiten gegeben sein sollte — gewesen, welche die Schwierigkeiten für die Auffassung derjenigen Erscheinungen, welche man heute als auf dem sogen. Wechsel der Valenz beruhend zu bezeichnen pflegt, erst geschaffen hat! Warum soll ein Kohlenstoffatom, wenn es unter sonst zur Vereinigung günstigen Verhältnissen mit einer beschränkten Menge Sauerstoff zusammenkommt, seiner einheitlichen Anziehungskraft nicht durch ein Atom Sauerstoff genügen lassen können? Warum soll es damit nicht ein beständiges Molekül bilden können, das so lange besteht, bis günstigere Umstände eine conveniendere, beständigere Ausgleichung der Energie gestatten? — Dass 2 Wasserstoffatome, die mit demselben Sauerstoffatom allerdings ein beständiges Molekül bilden, dieses einem Kohlenstoffatom gegenüber nicht vermögen (ebensowenig wie 2 Chloratome u. s. w.), das liegt in der Natur des Wasserstoffs, des Chlors u. s. w. Und eben diese unbezweifelbar festgestellten Thatsachen lehren uns, dass ein solches Rechnen mit derartigen aprioristischen Bruchtheilen von Atomenergien der Natur und der Wahrheit nicht entspricht.

Wenn nun ein mehrwerthiges Atom mit mehreren andern Atomen, oder um hier nur den einfachsten Fall zu betrachten, mit mehreren einwerthigen Elementaratomen sich chemisch verbunden hat, so können wir uns das allerdings am einfachsten so erklären, dass die Anziehungskraft des erstern in einzelnen Theilen, ich nenne sie Funktionstheile, wirkt. Diese Funktionstheile sind aber nicht etwa a priori gegeben und ihren Grössenbeziehungen nach von vornherein fixirt, sondern sie sind für jeden einzelnen Fall erst gebildet, in verschiedenen Fällen verschieden, und erst durch die Natur der gebundenen Atome in ihren Grössenverhältnissen bestimmt! — In dem Molekül: CH_4 z. B. wird ein jedes Wasserstoffatom mit dem gleichen Theil von

der chemischen Anziehungskraft des Kohlenstoffatoms gebunden sein; in diesem Fall hat sich die chemische Energie des Kohlenstoffatoms in 4 gleiche Funktionen getheilt, weil sie auf 4 gleichartige Atome zur Vertheilung gekommen ist — In dem Molekül CH_3Cl trifft das letztere nicht mehr zu. Nicht allein das Chloratom hat einen andern Theil der Kohlenstoffanziehung gebunden, sondern auch auf die 3 Wasserstoffatome, die freilich wieder untereinander gleich gebunden sind, kommen jetzt ganz andere Bruchtheile von Kohlenstoffanziehung als in dem Molekül CH_4 . Und wieder anders steht es mit dem Molekül CH_2Cl_2 . Die beiden Chlor- wie die beiden Wasserstoffatome sind hier, je miteinander verglichen, gleich gebunden, aber keins der erstern hat die gleiche Bindungsgrösse, wie das Chloratom in CH_3Cl , keins der letztern die gleiche Bindungsgrösse weder wie ein Wasserstoffatom in CH_3Cl , noch wie eins in CH_4 . — Dieses Beispiel dürfte wohl genügen, um zu zeigen, dass, wenn man zur Erklärung solcher Verbindungen die Bezeichnungen „Valenzen“ — als Theile der chemischen Anziehungskraft mehrwerthiger Atome — beibehalten will, darunter constante, als unveränderliche Einheiten vorhandene Funktionswerthe nicht verstanden werden dürfen. — Gerade die Annahme von diesem Wechsel für die Grösse der Funktionstheile, in welche sich die chemische Energie eines mehrwerthigen Elementaratoms — auch wenn die Anzahl der Theile die gleiche bleibt — zerlegen kann, scheint mir für die Auffassung der chemischen Verbindungen von ganz besonderer Wichtigkeit zu sein; denn durch sie wird klar zum Ausdruck gebracht, dass auch in complicirter zusammengesetzten Molekülen der Einfluss, welchen die Gegenwart der einzelnen Elementarbestandtheile auf die Funktionen aller anderen, auch entfernter im Molekül stehender Atome ausübt, nicht nur sekundärer Natur ist, sondern sich direkt bis auf die einzelnen Bindungsverhältnisse selbst geltend macht.

Es dürfte hier wohl nicht der Ort sein, diese Betrachtungen in ihren Consequenzen weiter zu verfolgen. Jedenfalls wird auch das Gesagte genügen, um das, was gezeigt werden sollte, klar zu legen. Die Vermuthung — Verschiedenheiten eines Moleküles liessen sich bei absolut gleicher Anordnung der Atome dadurch ableiten, dass bestimmte Atomgruppen an verschiedene Valenzen desselben Elementaratoms gebunden sind, ist gegenstandlos, da die Annahme von Valenzen, als in den mehrwerthigen Atomen präexistirender, ihrer Wirkungsgrösse nach bestimmter Anziehungseinheiten eine ebenso unbegründete, wie unnatürliche Hypothese ist.

Freiburg i. B., 26. Februar 1881.